

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**LIGHT EMITTING ELEMENT OF NITROGEN-GROUP III ELEMENT COMPOUND SEMICONDUCTOR**

Patent Number: JP6291367  
Publication date: 1994-10-18  
Inventor(s): KOIDE NORIKATSU; others: 03  
Applicant(s): TOYODA GOSEI CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP6291367  
Application Number: JP19930100378 19930402  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L33/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To bring the color of light of a light emitting diode of nitrogen-group III element compound semiconductor closer to primary blue color by forming an active layer doped with donor impurity and magnesium between a p-layer and an n-layer.

**CONSTITUTION:** On a sapphire substrate 1, a buffer layer 2 is formed, on which a high carrier-density n<+> layer 3 made of silicon-doped GaN and a low carrier-density n-layer 4 made of non-doped GaN are formed, and on these layers an active layer 5 made of GaN doped with magnesium and sulfur, and a high carrier-density p<+> layer 6 doped with magnesium and irradiated with an electron beam are formed. An electrode 7 which is connected with the high carrier-density p<+> layer 6 and an electrode 8 which is connected with the high carrier-density n<+> layer 3 are formed. The electrode 8 and 7 are insulated and isolated by a groove 9. This makes the transition between a deep donor level and a shallow acceptor level possible and the wavelength of the emitted light shifts to the long wavelength side.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-291367

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

H01L 33/00

識別記号

庁内整理番号

C 7376-4M

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-100378

(22)出願日 平成5年(1993)4月2日

(71)出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地

(72)発明者 小出 典克

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地

豊田合成株式会社内

(72)発明者 山崎 史郎

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地

豊田合成株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤谷 修

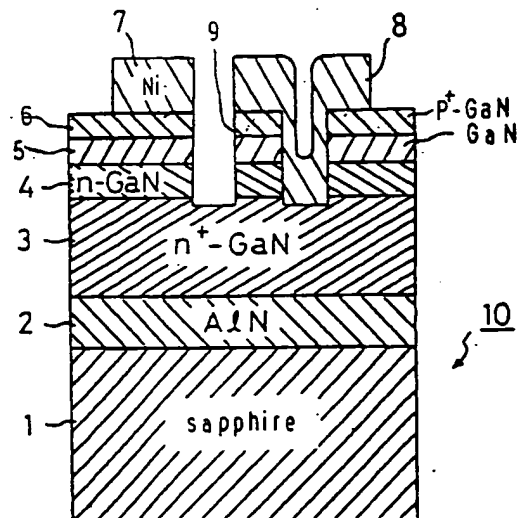
最終頁に続く

(54)【発明・名称】 窒素-3族元素化合物半導体発光素子

(57)【要約】

【目的】 AlGaInN 発光ダイオードにおける発光色の青色化

【構成】 サファイア基板1に、順に、500 ÅのAlNのパッファ層2、膜厚約2.2 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープGaNから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3、膜厚約0.5 μm、電子濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のノンドープGaNから成る低キャリア濃度n層4、膜厚約0.5 μm、Mg及PドープGaNから成る活性層5、膜厚約0.2 μm、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のMgドープの高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6が形成されている。活性層にドナーとなるイオウ(S)をドープしたので放射される光の中心波長を長波長側に推移させることができた。



R006716

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型の窒素-3族元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_{1-x-y}\text{N}_y$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなるn層と、マグネシウム(Mg)のドーピングされたp型の窒素-3族元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_{1-x-y}\text{N}_y$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなるp層とを有する窒素-3族元素化合物半導体発光素子において、

前記p層と、前記n層との間に、ドナー不純物とマグネシウム(Mg)がドーピングされた活性層を形成したことを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記p層は、マグネシウム(Mg)がドーピングされた後、電子線が照射された層であることを特徴とする発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光の窒素-3族元素化合物半導体発光素子に関し、特に、より青色原色の発光を得ることの可能な発光素子に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、青色の発光ダイオードとしてGa系化合物半導体を用いたものが知られている。そのGa系化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】 最近、Ga系においても、Mgをドーピングして電子線を照射することによりp型のGa系が得られることが明らかとなった。この結果、従来のn層と半絶縁層(i層)との接合に換えてpn接合を有するGa系発光ダイオードが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記のpn接合を有する発光ダイオードの発光は、伝導帯又は浅いドナー準位と、浅いアクセプタ準位との間の遷移による発光であると言われている。この結果、放射される光は430nm付近にピークを持ち、青色としてはやや短波長である。そこで、本発明の目的は、窒素-3族元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_{1-x-y}\text{N}_y$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)発光ダイオードの発光色をより青原色に近づけることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、n型の窒素-3族元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_{1-x-y}\text{N}_y$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなるn層と、マグネシウム(Mg)のドーピングされたp型の窒素-3族元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_{1-x-y}\text{N}_y$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなるp層とを有する窒素-3族元素化合物半導体発光素子において、p層と、n層との間に、ドナー不純物とマグネシウム(Mg)がドーピングされた活性層を形成したことを特徴とする。ドナー不純物は、イオウ(S)、セレン(Se)、テルル(Te)等が望ましい。又、p層は、マグネシウム(Mg)がドーピングされた後、電子線が照射された層であることが望ましい。

2

【0006】

【発明の作用及び効果】 本発明は、p層とn層との間に、ドナー不純物とマグネシウム(Mg)がドーピングされた活性層を形成したので、深いドナー準位と浅いアクセプタ準位との間の遷移が可能となり、放射される光の波長は430nmに対して長波長側に推移する。この結果、より青原色に近い光が得られた。

【0007】

## 【実施例】 第1実施例

図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500ÅのAlNのパッファ層2が形成されている。そのパッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドーピングGa系から成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3、膜厚約0.5μm、電子濃度 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ のノンドーピングGa系から成る低キャリア濃度n層4が形成されている。更に、低キャリア濃度n層4の上には、順に、膜厚約0.5μm、マグネシウム(Mg)とイオウ(S)のドーピングされたGa系から成る活性層5、膜厚約0.5μm、マグネシウム(Mg)がドーピングされ電子線の照射処理の施されたホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6が形成されている。そして、高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6に接続するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に接続するニッケルで形成された電極8とが形成されている。電極8と電極7とは、溝9により電気的に絶縁分離されている。

【0008】 次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、NH<sub>3</sub>とキャリアガスH<sub>2</sub>とトリメチルガリウム(Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMA」と記す)とシラン(SiH<sub>4</sub>)とビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(CpH<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (以下「CP<sub>2</sub>Mg」と記す)とジエチルサルファイド((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)である。

【0009】 まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したA面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH<sub>2</sub>を流速2 liter/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

【0010】 次に、温度を400℃まで低下させて、H<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMAを $1.8 \times 10^{-6}$ モル/分で供給してAlNのパッファ層2が約500Åの厚さに形成された。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分、H<sub>2</sub>で0.86ppmまで希釈したシラン(SiH<sub>4</sub>)を200 ml/分の割合で30分間供給し、膜厚約2.2μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のGa系から成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3を形成した。

3

【0011】続いて、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分の割合で7分間供給し、膜厚約0.5 μm、電子濃度 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ のGaNから成る低キャリア濃度n層4を形成した。

【0012】次に、サファイア基板1を1150℃にして、H<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分、CP<sub>2</sub>Mgを $8 \times 10^{-6}$ モル/分の割合、ジエチルサルファイド((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)で7分間供給して、膜厚0.5 μmのGaNから成る活性層6を形成した。

【0013】次に、サファイア基板1を1150℃にして、H<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分、CP<sub>2</sub>Mgを $3 \times 10^{-7}$ モル/分の割合で7分間供給して、膜厚0.5 μmのGaNから成る高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6を形成した。この状態では、高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0014】次に、反射電子線回折装置を用いて、上記の高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6及び活性層5に一樣に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧15KV、試料電流1 μA、ビームの移動速度0.2mm/sec、ビーム径60 μm φ、真空度 $2.1 \times 10^{-8}$ Torrである。この電子線の照射により、高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6は、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率2 Ωcmのp伝導型半導体となった。このようにして、図2に示すような多層構造のウエハが得られた。

【0015】以下に述べられる図3から図7は、ウエハ上の1つの素子のみを示す断面図であり、実際は、この素子が連続的に繰り返されたウエハについて、処理が行われ、その後、各素子毎に切断される。

【0016】図3に示すように、高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6の上に、スパッタリングによりSiO<sub>2</sub>層11を2000 Åの厚さに形成した。次に、そのSiO<sub>2</sub>層11上にフォトレジスト12を塗布した。そして、フォトリソグラフにより、高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6上において、高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aとその電極形成部を高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6の電極と絶縁分離する溝9を形成する部位Bのフォトレジストを除去した。

【0017】次に、図4に示すように、フォトレジスト12によって覆われていないSiO<sub>2</sub>層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。次に、図5に示すように、フォトレジスト12及びSiO<sub>2</sub>層11によって覆われていない部位の高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6とその下の活性層5、低キャリア濃度n層4、高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm<sup>2</sup>、BCl<sub>3</sub>ガスを10 ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に対する電極取出しのための孔15と絶縁分離のための溝9が形成された。

4

【0018】次に、図6に示すように、高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6上に残っているSiO<sub>2</sub>層11をフッ化水素酸で除去した。次に、図7に示すように、試料の上全面に、Ni層13を蒸着により形成した。これにより、孔15には、高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に電気的に接続されたNi層13が形成される。そして、そのNi層13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3及び高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

【0019】次に、図7に示すようにそのフォトレジスト14をマスクとして下層のNi層13の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングした。この時、絶縁分離のための溝9に蒸着されたNi層13は、完全に除去される。次に、フォトレジスト14をアセトンで除去し、高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3の電極8、高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6の電極7が残された。その後、上記の如く処理されたウエハは、各素子毎に切断され、図1に示すpn構造の窒化ガリウム系発光素子を得た。

【0020】このようにして製造された発光ダイオード10の発光強度を測定したところ10mcdであり、この発光輝度は、従来のpn接合のGaN発光ダイオードの発光輝度に比べて2倍であった。又、発光寿命は、 $10^6$ 時間であり、従来のpn接合のGaN発光ダイオードの発光寿命に比べて1.5倍であった。又、放射光の中心波長は460nmであり、従来の波長430nmよりも30nmだけ青色側に推移した。

【0021】尚、上記実施例で用いたマグネシウムMgのドーピングガスは、上述のガスの他、メチルビスシクロペンタジエニルマグネシウムMg(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>を用いても良い。

【0022】高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3の電子濃度は $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ で膜厚は2~10 μmが望ましい。電子濃度が $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以上となると結晶性が悪化するので望ましくなく、 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以下となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくない。又、膜厚が10 μm以上となると基板が湾曲するので望ましくなく、膜厚が2 μm以下となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくない。

【0023】又、高キャリア濃度p<sup>+</sup>層6のホール濃度は $1 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ で、膜厚は0.5 μmが望ましい。ホール濃度が $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上のp<sup>+</sup>層はできない。 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以下となると、直列抵抗が高くなるので望ましくない。又、膜厚が0.5 μm以上となると、直列抵抗が高くなるので望ましくなく、膜厚が0.1 μm以下となると、ホールの注入効率が減少するので望ましくない。

【0024】尚、各層の積層順序は逆であっても良い。即ち、パッパ層2の上に、順に、膜厚約0.5 μm、ホ

5

ール濃度  $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  の Mg ドープの高キャリア濃度  $p^+$  層6、膜厚約  $0.5 \mu\text{m}$ 、Mg 及び S ドープ GaN から成る活性層5、膜厚約  $0.5 \mu\text{m}$ 、電子濃度  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  のノンドープ GaN から成る低キャリア濃度  $n$  層4、膜厚約  $2.2 \mu\text{m}$ 、電子濃度  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  のシリコンドープ GaN から成る高キャリア濃度  $n^+$  層3を形成しても良い。

#### 【0025】第2実施例

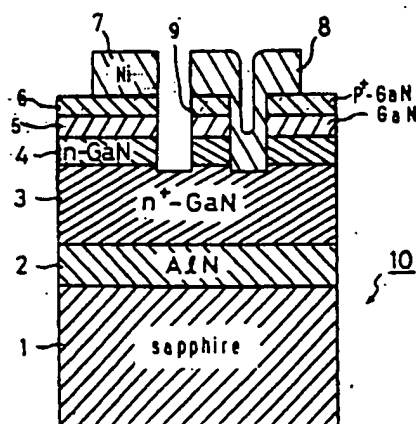
図1に示す構造の第1実施例の発光ダイオードにおいて、高キャリア濃度  $n^+$  層3、低キャリア濃度  $n$  層4、活性層5、高キャリア濃度  $p^+$  層6を、それぞれ、Al  $0.2\text{Ga}0.8\text{In}0.3\text{N}$  とした。高キャリア濃度  $n^+$  層3は、シリコンを添加して電子濃度  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  に形成し、低キャリア濃度  $n$  層4は不純物無添加で電子濃度  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  に形成した。活性層5はマグネシウム(Mg)とイオウ(S)を添加して電子線を照射した。高キャリア濃度  $p^+$  層6はマグネシウム(Mg)を添加して電子線を照射して正孔濃度  $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  に形成した。そして、高キャリア濃度  $p^+$  層6に接続するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度  $n^+$  層3に接続するニッケルで形成された電極8とを形成した。

【0026】次に、この構造の発光ダイオード10も第1実施例の発光ダイオードと同様に製造することができる。トリメチルインジウム( $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ )がTMG、TMA、シラン、 $\text{CP}_2\text{Mg}$  ガスに加えて使用された。生成温度、ガス流量は第1実施例と同じである。トリメチルインジウムを  $1.7 \times 10^{-4}$  モル/分で供給することを除いて他のガスの流量は第1実施例と同一である。

【0027】次に、第1実施例と同様に、反射電子線回折装置を用いて、上記の高キャリア濃度  $p^+$  層6に一樣に電子線を照射して  $p$  伝導型半導体を得ることができた。

【0028】このようにして製造された発光ダイオード

【図1】



6

10の発光強度を測定したところ10mcdであり、この発光強度は、従来の  $p-n$  接合の GaN 発光ダイオードの発光強度に比べて2倍であった。又、発光寿命は、 $10^4$  時間であり、従来の  $p-n$  接合の GaN 発光ダイオードの発光寿命に比べて1.5倍であった。又、放射光の中心波長は460nmであり、従来の波長430nmよりも30nmだけ青色側に推移した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な第1実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

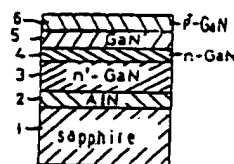
【図6】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図7】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

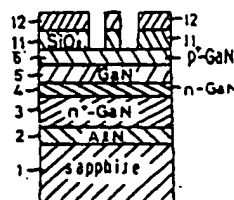
【符号の説明】

- 10…発光ダイオード
- 1…サファイア基板
- 2…バッファ層
- 3…高キャリア濃度  $n^+$  層
- 4…低キャリア濃度  $n$  層
- 5…活性層
- 6…高キャリア濃度  $p^+$  層
- 7, 8…電極
- 9…溝

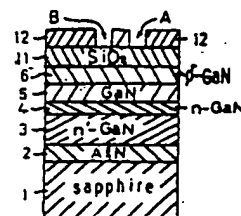
【図2】



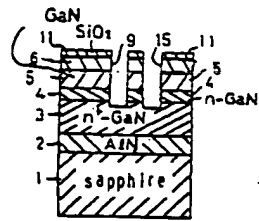
【図4】



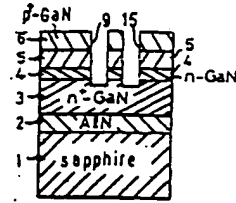
【図3】



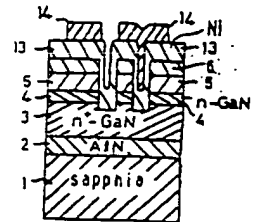
(図5)



(図6)



(図7)



フロントページの続き

(72)発明者 梅崎 潤一

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 浅見 慎也

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内